

30.08.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

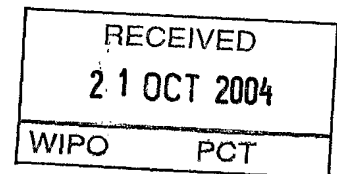
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 8月25日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-300646  
[ST. 10/C]: [JP 2003-300646]

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社福田結晶技術研究所  
ステラケミファ株式会社  
株式会社コイケ

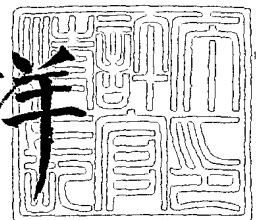


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 HCI034  
【提出日】 平成15年 8月25日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G01T 1/20  
【発明者】  
    【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区南吉成 6 丁目 6 番地の 3 株式会社福田結晶技術研究所内  
    【氏名】 福田 承生  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府泉大津市臨海町 1 丁目 4 1 番地ステラケミファ株式会社内  
    【氏名】 菊山 裕久  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府泉大津市臨海町 1 丁目 4 1 番地ステラケミファ株式会社内  
    【氏名】 里永 知彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山梨県中巨摩郡玉穂町一町畑 6 6 3 株式会社コイケ内  
    【氏名】 小池 光  
【特許出願人】  
    【識別番号】 502209796  
    【氏名又は名称】 株式会社福田結晶技術研究所  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000162847  
    【氏名又は名称】 ステラケミファ株式会社  
【特許出願人】  
    【識別番号】 502210068  
    【氏名又は名称】 株式会社コイケ  
【代理人】  
    【識別番号】 100088096  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 福森 久夫  
    【電話番号】 03-3261-0690  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 007467  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9722036  
    【包括委任状番号】 0306885

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

$\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$  ( $0 < x < 0.5$ ) の結晶からなることを特徴とするシンチレータ。

## 【請求項 2】

$0.03 < x < 0.2$  であることを特徴とする請求項 1 記載のシンチレータ。

## 【請求項 3】

前記結晶はマイクロ引き下げ法、チョコラルスキー法又はブリッジマン法により育成されたものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のシンチレータ。

## 【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか 1 項記載のシンチレータと光応答手段とを組み合わせること  
を特徴とする放射線検出器。

## 【請求項 5】

請求項 5 記載の放射線検出器を放射線検出器として備えたことを特徴とする放射線検査装置。

## 【請求項 6】

前記放射線検査装置は X 線 CT スキャンであることを特徴とする請求項 5 記載の放射線検査装置。

## 【請求項 7】

前記放射線検査装置は、PET（陽電子放出核種断層撮影装置）であることを特徴とする請求項 6 記載の放射線検査装置。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】シンチレーター及び放射線検出器並びに放射線検査装置

## 【技術分野】

【0001】

本発明は各種放射線検出器のシンチレーター及び放射線検出器並びに放射線検査装置に関する。

## 【背景技術】

【0002】

【特許文献1】特開平5-87934号公報 シンチレータ結晶は、X線や $\gamma$ 線等の種々の放射線検出器として多方面に使用されている。シンチレータ結晶に求められる特性は用途により多少異なるが、一般的に次のようなものが挙げられる。密度が重いこと。放射線による蛍光出力が大きいこと。蛍光の減衰速度が速いこと。放射線耐性が良いこと。結晶に潮解性やへき開性が無く、加工しやすいこと。最近ではこれらを考慮したものとして、減衰速度が速い(20~60 ns) Ce 活性体を用いたものが多く使用されている。例えばPET(陽電子放出核種断層撮影装置)などの医療診断装置として $Gd_2SiO_5:Ce$ (GSO)や $Lu_2SiO_5:Ce$ (LSO)等が使用されているが、上記の求める特性を満足するとは言い切れず、GSOでは結晶異方性が強いために結晶育成に技術を要しコスト低減の妨げになったり、LSOでは試料による蛍光出力にばらつきがあるなど問題を抱えている。

【0003】

また、Pr, Ce, Fを用いたものとしては特許文献1に $Gd_2O_2:Pr, Ce, F$ からなるシンチレータが知られている。

【0004】

しかし、特許文献1記載のシンチレータにおいても安定した特性(特に蛍光出力)を有するシンチレータは得られていない。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、蛍光出力が高く、かつ、安定しており、また、結晶育成が比較的容易であるシンチレータを提供することを目的とする。

【0006】

本発明は、検出感度が高く、かつ、安定している放射線検出器を提供することを目的とする。

【0007】

本発明は、高解像度の撮影画像を得ることが可能な放射線診断装置を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明のシンチレータは、 $Pr_{1-x}Ce_xF_3$  ( $0 < x < 0.5$ ) の結晶からなることを特徴とする。

【0009】

特に、 $0.03 < x < 0.2$  が好ましい。

【0010】

本発明の放射線検出器は、上記シンチレータと光応答手段とを組み合わせることを特徴とする。

【0011】

本発明の放射線検査装置は、上記放射線検出器を放射線検出器として備えたことを特徴とする。

## 【発明の効果】

【0012】

本発明により、発光強度や減衰速度について性能が高く、しかも結晶育成が比較的容易であるシンチレータを提供することが可能となった。

**【0013】**

検出感度が高く、かつ、安定している放射線検出器を提供することが可能となった。

**【0014】**

高解像度の撮影画像を得ることが可能な放射線検査装置を提供することが可能となった。  
放射線検査装置としては、例えば、PET（陽電子放出核種断層撮影装置）が好適である。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0015】**

（シンチレータ組成： $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$ ）

シンチレータは、光や放射線に対して紫外、可視域で発光する。

**【0016】**

本発明のシンチレータは $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$ なる組成を有する結晶からなる。ただし、 $0 < x < 0.5$ である。

**【0017】**

フッ化プラセオジウムにセリウムをドーブしない場合（ $x=0$ の場合）、これにX線照射をすると、 $\text{Pr}^{3+}$ に起因する発光が400nmに見られるが、この減衰速度は約600nsと非常に遅い。ところがセリウムをドーブすると $\text{Pr}^{3+}$ に起因する400nmの発光は減少し、変わって $\text{Ce}^{3+}$ に起因する発光が290nm付近に現れる。この減衰速度は17～17.5nsで高エネルギーガンマ線のエネルギー測定等に用いられる $\text{CeF}_3$ の27nsより速い。またセリウムの添加濃度を増加していくと290nmの発光強度はさらに増大し、400nmの発光は強度が消滅していく。

**【0018】**

特に $0.03 < x < 0.2$ の場合、290nmでの発光強度が大きくなり、フッ化物のなかでは発光強度が比較的強い $\text{CeF}_3$ と比較し、同等あるいはそれ以上の発光強度が得られる。

ただ、 $x$ が0.5以上の場合には、290nmでの発光強度が減少する。

**【0019】**

（シンチレータの製造方法）

上記組成のシンチレータ結晶は、マイクロ引き下げ法や、一般的な結晶育成法であるチヨコラルスキー法やブリッジマン法にて育成することができる。  
マイクロ引き下げ法は、通常の融液成長法と比較し、1桁ないし2桁高い速度で結晶成長が可能である。従って、育成に要する時間が短く、少量の原料により有意な大きさ・品質の単結晶を得ることができる。

**【0020】**

例えば、 $x$ の制御は、原材料により行うことができる。原材料である $\text{PrF}_3$ と $\text{CeF}_3$ とを所定の $x$ が得られるように計算により求めればよい。所定割合の $\text{PrF}_3$ と $\text{CeF}_3$ とを混合し、坩堝内で溶融すればよい。

従来のシンチレータは主に焼結により製造したため組成制御が困難であったが、上記結晶育成法によりシンチレータを製造することにより組成が十分に制御された結晶が製造可能となる。

**【0021】**

（放射線検出器）

本発明の放射線検出器は、シンチレータと光応答手段とを組み合わせる。

光応答手段は、シンチレータでの発光を電気信号に変換する。例えば、フォトダイオードなどの光電変換素子を用いればよい。また、光電子増倍素子を設けておいてもよい。

**【0022】**

（放射線検査装置）

放射線検出器を放射線検出器として備えることにより各種分野における放射線の検出に

有効な装置となる。

X線、中性子線、ガンマ線などの各種放射線を被検体に照射し、被検体を透過した放射線の強度分布を放射線検出器により測定して被検体の構造的または組成的情報を二次元画像として得る方法（ラジオグラフィ）が、医療用のX線診断装置や手荷物の危険物検出装置、各種構造物の非破壊検査装置として広く利用できる。

#### 【0023】

例えば中性子ラジオグラフィは、被検体を透過して減衰した熱中性子線の強度分布を検出することにより、被検体の構造的または組成的情報を二次元画像として得る方法であり、X線や $\gamma$ 線での検査が困難な水素含有化合物や金属と軽元素物質とから成る複合材料の検査に有効であり、プラント機器、航空機や自動車部品等の広い分野において有効な検査法として利用されている。

#### 【0024】

また、X線診断装置（CTスキャナ）は、被検体としての患者の周囲に多数のX線検出器を配置し、これらの検出器で受信した透過X線の信号を計算機で演算処理して断層像として再構成し、CRTなどの表示装置に表示したり、写真として得るものである。このX線診断装置による断層像は、通常のレントゲン写真などと異なり、人体の輪切り像として得られるため、内臓など人体深部の疾患をより高精度に診断することが可能になる。

#### 【0025】

また、核放射線の検出を行う環境測定装置や各種計算機処理ラジオグラフィ分野においても本発明の放射線検出器を適用することができる。

#### 【0026】

（比較例1）

本発明の結晶体 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$ において、 $x=0.01$ のものをフッ化物マイクロPD法にて育成した。原料は高純度 $\text{PrF}_3$ 及び $\text{CeF}_3$ を秤量混合し、るつぼ底部に細孔を設けた高純度白金るつぼに充填した。図1に示すように、種、ステージ、アフターヒーター、断熱材、及び原料充填済みのるつぼをセッティングし、油回転ポンプ及び油拡散ポンプにて $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 程度まで真空排気しながら $700^\circ\text{C}$ まで加熱する。その後、チャンバー内を $\text{Ar}$ ガスにより置換。さらに高周波コイルにて $1450^\circ\text{C}$ 程度に加熱し、試料を溶融する。るつぼ底部をCCDカメラでモニターし、るつぼ底部細孔より現れた融液に対して種結晶を付着し、 $0.05-0.5 \text{ mm/min}$ で引き下げながら固化させた。その結果、 $\phi 3 \text{ mm}$ 、長さ $50 \text{ mm}$ の緑色透明な結晶が得られた。得られた結晶を室温にてX線を照射したところ、 $290 \text{ nm}$ に強い発光が観察され、 $400 \text{ nm}$ にも観察された。

#### 【実施例1】

#### 【0027】

本発明の結晶体 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$ において、 $x=0.03$ のものをフッ化物マイクロPD法にて育成した。比較例1と同様に結晶育成を行い、長さ $50 \text{ mm}$ の緑色透明な結晶を得た。得られた結晶を室温にてX線を照射したところ、 $290 \text{ nm}$ に強い発光が観察され、これは実施例1の場合よりも強かった。また $400 \text{ nm}$ にも観察されたが実施例1よりも小さかった。これより、セリウムの添加濃度を上昇させたときの影響が観察された。

#### 【実施例2】

#### 【0028】

本例においては、 $x$ をさらに、 $0$ 、 $0.001$ 、 $0.01$ 、 $0.03$ 、 $0.06$ 、 $0.1$ 、 $0.2$ の範囲で変化させた。比較例1と同様に結晶育成を行い、長さ $20-50 \text{ mm}$ の緑色透明な結晶を得た。

以上の発光データを表1に示した。

【表 1】

$X(\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3)$ において)	290nm( $\text{Ce}^{3+}$ に起因)の発光強度*1	400nm( $\text{Pr}^{3+}$ に起因)の発光強度*2
0	0	100
0.001	10	90
0.01	50	30
0.03	70	15
0.06	100	0
0.1	120	0
0.2	100	0

\*1  $\text{CeF}_3$ を100として\*2  $\text{PrF}_3$ を100として

## 【実施例 3】

## 【0029】

本例においては、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$ において、 $x=0.1$ のものをチョコレートスキーマにて育成した。原料は高純度 $\text{PrF}_3$ 及び $\text{CeF}_3$ を秤量混合し、カーボンるつばに充填した。これを育成炉内に設置し、油回転ポンプ及び油拡散ポンプにて $1 \times 10^{-3}$  Pa程度まで真空排気しながら $700^\circ\text{C}$ まで加熱する。その後、チャンバー内をArガスにより置換。さらに高周波コイルにて $1450^\circ\text{C}$ 程度に加熱し、試料を熔融する。温度が安定したところで種結晶を接触させ、引き上げ速度を $1\text{mm/h}$ で回転数 $10-20\text{rpm}$ にて結晶を育成し、直径 $50\text{mm}$ 、長さ $150\text{mm}$ 程度のクラックのない緑色透明な結晶を得た。得られた結晶を室温にてX線を照射したところ、 $290\text{nm}$ に強い発光が観察され、実施例2と同様の結果を得た。

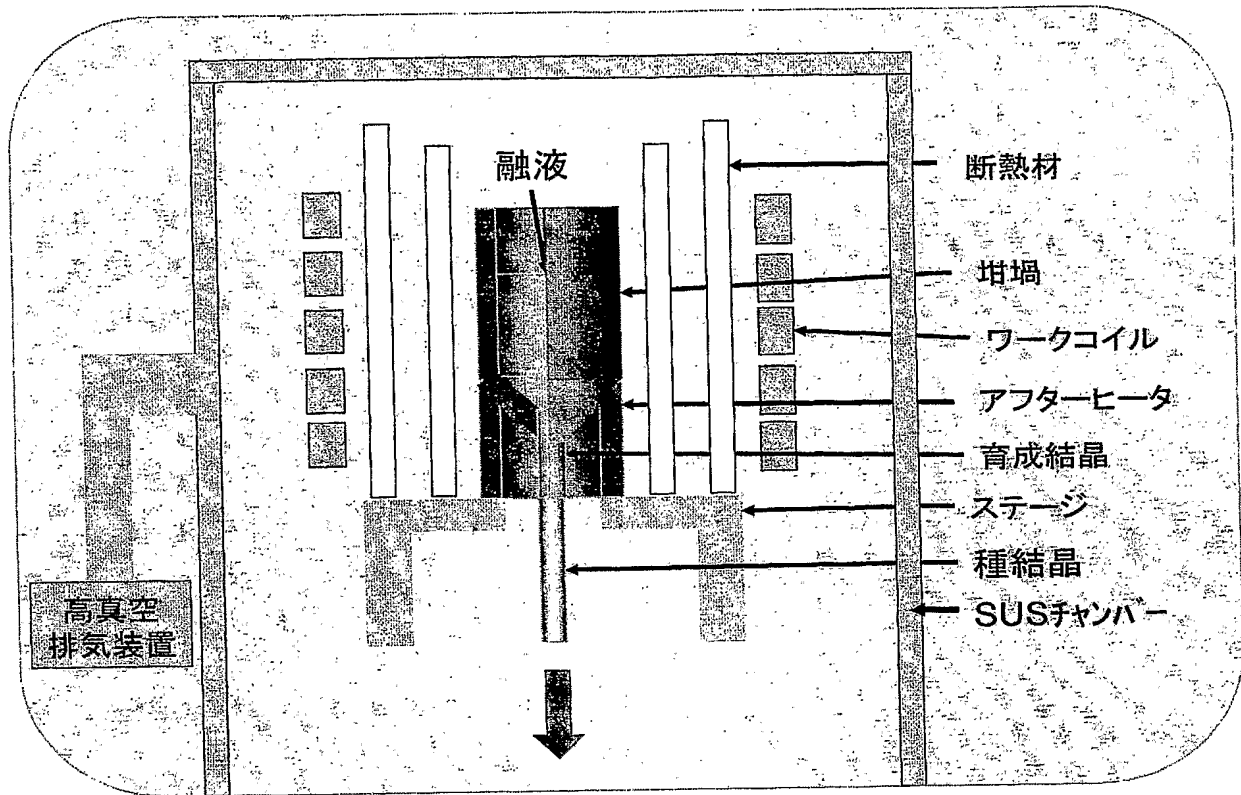
## 【図面の簡単な説明】

## 【0030】

【図1】 雰囲気制御高周波加熱型マイクロ引き下げ装置の模式図

【書類名】 図面

【図 1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光強度や減衰速度について性能が高く、しかも結晶育成が比較的安易であるシンチレータ材料を提供すること。

【解決手段】  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$  ( $0 < x < 0.5$ ) からなる結晶であって、光や放射線により紫外、及び可視域にて発光するシンチレータ。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 3 0 0 6 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 2 2 0 9 7 9 6 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 6 月 1 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮城県仙台市青葉区南吉成 6 - 6 - 3

氏 名

株式会社福田結晶技術研究所

特願 2 0 0 3 - 3 0 0 6 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 6 2 8 4 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 9 月 2 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中心区淡路町 3 丁目 6 番 3 号 NMプラザ御堂筋

氏 名

ステラケミファ株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 0 0 6 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 2 2 1 0 0 6 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 6 月 1 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

山梨県中巨摩郡玉穂町一町畑 6 6 3

氏 名

株式会社コイケ